

PC-8929  
(3)

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-306685

(43)公開日 平成8年(1996)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/316			H 01 L 21/316	X
C 23 C 16/40			C 23 C 16/40	
16/44			16/44	D
H 01 L 21/31			H 01 L 21/31	B

審査請求 未請求 請求項の数 8 FD (全 3 頁)

(21)出願番号	特願平8-132574	(71)出願人	390039413 シーメンス アクチエンゲゼルシヤフト S I E M E N S A K T I E N G E S E L L S C H A F T ドイツ連邦共和国 ベルリン 及び ミュ ンヘン (番地なし)
(22)出願日	平成8年(1996)5月1日	(72)発明者	ツフオニミール ガブリク ドイツ連邦共和国 85604 ツォルネディ ング ヘルツォーク・ルードルフ・ヴェ ーク 25
(31)優先権主張番号	1 9 5 1 6 6 6 9 . 8	(72)発明者	オスワルト シュピンドラー ドイツ連邦共和国 85591 フアーターシ ユテツテン ロルツィングシュトラーゼ 16
(32)優先日	1995年5月5日	(74)代理人	弁理士 富村 澪
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54)【発明の名称】 酸化ケイ素層の析出方法

(57)【要約】

【課題】 オゾン活性化T E O Sプロセスにより均質な酸化ケイ素層を形成する。

【解決手段】 テトラエチルオルトリケート (T E O S) の使用下にオゾンにより活性化された気相析出により酸化ケイ素層を析出するが、その際オゾンに対するT E O Sの初期の流量比をオゾンの増加により小さい定常流量比に変化させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラエチルオルトリシケート(TEOS)の使用下にオゾンにより活性化される気相析出により酸化ケイ素層を析出する方法において、初期のオゾンに対するTEOSの高いガス流量比をオゾンを増加することにより小さい定常流量比へ変化させることを特徴とする酸化ケイ素層の析出方法。

【請求項2】 初期のTEOSのガス流量がオゾンガス流量の数倍もあり、定常流量比ではオゾンガス流量がTEOSのガス流量の数倍になることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 初期条件から出発してTEOSのガス流量を減少し、オゾンガス流量を増大することを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 初期流量比から出発してまずオゾン含有ガス流量を上昇させ、TEOSのガス流量を一定に保持することを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項5】 定常ガス流量比に約1.5分後に達することを特徴とする請求項1ないし4の1つに記載の方法。

【請求項6】 オゾンに対するTEOSのガス流量比を連続的に変化させることを特徴とする請求項1ないし5の1つに記載の方法。

【請求項7】 オゾンに対するTEOSのガス流量比を段階的に変化させることを特徴とする請求項1ないし5の1つに記載の方法。

【請求項8】 ガス流量比の変化を初期には緩慢に、次いで非直線的に増加して行うことを特徴とする請求項1ないし7の1つに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸化ケイ素層の析出方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 酸化ケイ素層はとりわけTEOS(テトラエチルオルトリシケート)に基づくいわゆる気相析出(CVD)法により形成可能である。ガス流にオゾンを添加することにより気相析出を活性化することは公知である。オゾン活性化TEOSプロセスにおいて種々の析出特性が基材に依存することは欠点である。従って熱酸化物の析出率がシリコンより低くなる。

【0003】 フジノ(K. Fujino)、ニシモト(Y. Nishimoto)、トクマス(N. Tokumasu)及びマエダ(K. Maeda)による刊行物J. Electrochem. Soc. 「大気圧下のTEOS及びオゾンCVD法における基材に対する析出特性の依存性 (Dependence of Deposition Characteristics on Base Materials in TEOS and Ozone CVD at Atmospheric Pressure)」 第138巻、第2号、1991年2月、第550頁には、まず第1の層を低オゾン濃度で析出し、その後第2の層を所望の層厚に高オゾン濃度で析出するための改善方法が提案されている。この方法では2つの分離された層が生じるため、空洞の形成及び/又は化学量論的変動を伴う不均一な析出が行われることを確実には阻止できないという欠点がある。更にこのプロセスの技術的処理は両層の析出率を新たに調整しなければならぬため煩雑になる。

【0004】 その後上述の文献と同じ著者等による刊行物J. Electrochem. Soc. 「TEOS/O<sub>3</sub>大気圧化学蒸着用基材の表面変態 (Surface Modification of Base Materials for TEOS/O<sub>3</sub> Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition)」 第139巻、第6号、1992年6月、第1690頁から、TEOSによるオゾン活性化された酸化ケイ素の気相析出には窒素又はアルゴンプラズマを使用することが知られている。その後行われる本来のTEOSプロセスに対して析出すべき層の均一な薄膜を達成するよう表面を窒素プラズマに曝すことにより表面エネルギーを平均化する。アルゴンプラズマを使用する場合不均一層をスッパッタリングすることにより異なる表面の分子構造を排除するようにして表面エネルギーを均等化する。しかしこちらのプロセスもまた欠陥のある層品質及び不満足な再現性を来すため製造に使用するには問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、オゾン活性化TEOSプロセスの際の上記の欠点を回避することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 この課題は請求項1の特徴部分に記載された方法により解決される。

【0007】 本発明によれば、気相析出の初期にオゾンに対するTEOSのガス流量比を極めて高くし、引続きオゾンに対するTEOSのガス流量比が小さい定常比に到達するまでこの流量比を変化させることにより、化学量論的に変動を来すことなく極めて均質な酸化ケイ素層の形成を達成することができる。

## 【0008】

【実施例】 本発明を1実施例に基づき以下に詳述する。

【0009】 この実施例において典型的にはオゾン含有ガスに対する初期のTEOSのガス流量比は約10%であり、約1.5分後のガス流量比は定常値の0.4%に達する。

【0010】 初期のガス流量比から出発して、まずTEOSのガス流量を一定に保持し、オゾンのガス流量を上昇させると有利である。引続きオゾンのガス流量を更にその最終定常値にまで上昇させる間にTEOSのガス流

量をその最終定常値にまで減少させる。従ってその変化は有利には非直線的に行われるが、しかし流量比を直線的に変化させることもまた可能である。

【0011】オゾン発生器で形成されたオゾンガス流量を上昇させると同時にこの初期相中の全ガス流の酸素分量を減少させる。このことは後に記載するこの実施例の表の第1欄のプロセスパラメータで立証されており、オゾン又はTEOSの流量についてはその第2及び第3欄に記載されている。従って酸素/オゾンガス流量が十分一定している場合これら両方のガスの割合は低濃度のオゾン分量から高濃度のオゾン分量へと変化する。

【0012】初期のガス流量条件から定常ガス流量比への変化が連続的に行われると有利であるが、しかし實際には一般に時間的に段階を以て行われる。析出プロセスの脱センシビリティに必要な条件を改善するためにオゾンに対するTEOSの初期のガス流量比をまず緩慢に変化させ、その後はしかし比較的迅速に最終定常値に変

10

化させる。最終定常値に達するまでの全初期プロセスに

約1.5分かかるのに対し、この全時間のはば半分で初期のTEOS全流量はなお一定しており、一方オゾン含有ガス流量は初期値のはば2.5倍となる。従ってオゾンに対するTEOSのガス流量比はこの時点では全体の

なお約4%である。次いでTEOSのガス流量及びオゾンガス流量に生じる逆の変化によってTEOSのガス流

量は初期プロセスの終わりにはその初期値の約2/3に

減少され、一方オゾン流量は初期ガス流量の1.5倍以上

になる。

【0013】次表は例として可能なプロセスパラメータについての概略を示すものである。圧力及び温度のよう

なここには記載されていないパラメータについては公知

のプロセスの例えば600トル及び約400°Cに準ずる

ものとする。

#### 【0014】

【表1】

時間	O <sub>2</sub> [sccm] *	O <sub>3</sub> [sccm]	TEOS [sccm]
15"	5000	300	3000
11"	5000	500	3000
18"	5000	750	3000
15"	5000	1000	2800
12"	4000	2000	2600
9"	3000	3000	2400
6"	2000	4000	2200
3"	1000	5000	2000
X"	---	5000	2000

[sccm] \* = 標準ガス流量 / cm<sup>3</sup>